

PCT

ORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

44

51

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C08F 10/00, C07F 17/00, C08F 4/76, 4/64, 12/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/60035 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. November 1999 (25.11.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/03270 (22) Internationales Anmeldedatum: 12. Mai 1999 (12.05.99) (30) Prioritätsdaten: 198 21 949.0 15. Mai 1998 (15.05.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN [DE/DE]; Hofgartenstrasse 8, D-80539 München (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STORK, Martin [DE/DE]; Schultenstrasse 20, D-59075 Hamm (DE). MÜLLEN, Klaus [DE/DE]; Geisbergerstrasse 139, D-50939 Köln (DE). KLAPPER, Markus [DE/DE]; Sattlerweg 27, D-55128 Mainz (DE). KOCH, Matthias [DE/DE]; Trannsteinerstrasse 38, D-65205 Wiesbaden (DE). GREGORIUS, Heike [DE/DE]; Salinenstrasse 6, D-55543 Bad Kreuznach (DE). RIEF, Ursula [DE/DE]; In den Gänsgräben 8, D-68542 Heddesheim (DE). KRISTEN, Marc, Oliver [DE/DE]; Römerweg 15, D-67117 Limburgerhof (DE).		(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, ZA, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CARRIER-BORNE CATALYSTS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG GETRÄGERTER KATALYSATOREN (57) Abstract The invention relates to a method for producing a carrier-borne catalyst which method comprises the following steps: (1) preparation of a copolymer with comonomer units containing leaving groups; (2) polymerisation-analogue reaction with a possibly substituted cyclopentadienyl compound; and (3) reaction of the copolymer obtained in (2) with a mono-Cp-metallocene compound. (57) Zusammenfassung Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysators umfassend die Verfahrensschritte: (1) Herstellung eines Copolymerisats mit Abgangsgruppen-enthaltenden Comonomereinheiten; (2) polymeranalogue Umsetzung mit einer gegebenenfalls substituierten Cyclopentadienylverbindung und (3) Umsetzung des Copolymers gemäß (2) mit einer mono-Cp-Metallocenverbindung.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbajdschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung geträgerter Katalysatoren

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysators. Weiterhin betrifft die Erfindung geträgerte Metallocenkatalysatoren, die nach diesem Verfahren erhältlich sind, ein neues Copolymerisat als Trägermaterial für Metallocenkatalysatoren sowie ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen in Gegenwart eines erfindungsgemäßen Katalysators.

10

Geträgerte Übergangsmetallkatalysatoren sind seit langem bekannt und werden beispielsweise zur Olefinpolymerisation eingesetzt. Die Aktivität und Produktivität dieser Katalysatoren hängt dabei wesentlich von ihrem Herstellungsverfahren ab. Als Trägermaterial für solche Übergangsmetallkatalysatoren werden üblicherweise ver-netzte Polymere oder anorganische Trägermaterialien, wie beispielsweise Kieselgel eingesetzt. Beispiele solcher geträgerten Katalysatoren werden beispielsweise in WO 94/28034, in EP-A1-295 312 sowie in WO 98/01481 beschrieben.

15

Bei der Fixierung von Metallocenen auf der Oberfläche anorganischer Materialien und der anschließenden Polymerisation können jedoch einige nachteilige Effekte auftreten. So ist es schwierig, die Katalysatorkomponente homogen auf der Oberfläche des porösen Trägermaterials zu verteilen. Im Verlauf der Polymerisation kommt es im allgemeinen zu einer Fragmentierung des Katalysators und des Trägermaterials. Aufgrund der inhomogenen Verteilung der Katalysatorkomponenten auf der Oberfläche des Trägers entstehen bei der Fragmentierung wiederum inhomogene Katalysatorpartikel, die einen nachteiligen Einfluß auf die Polymerisationsprodukte haben können.

25

30

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysators zu finden, welches die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr aufweist und eine homogene Verteilung der Katalysatorkomponenten auf dem Trägermaterial ermöglicht.

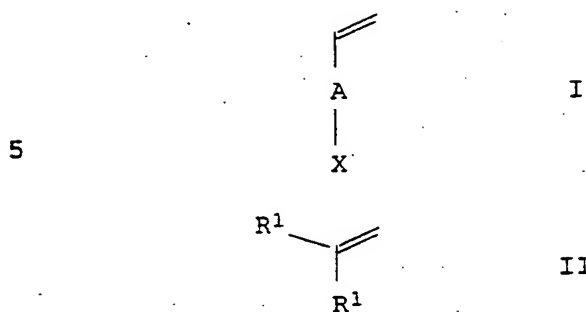
40

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysators gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es folgende Verfahrensschritte umfaßt:

- 45 (1) Herstellung eines Copolymerisats enthaltend mindestens folgende Monomereinheiten I und II

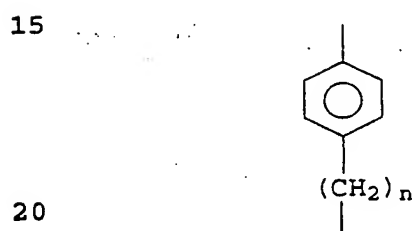
BESTÄTIGUNGSKOPIE

2



wobei die Variablen die folgende Bedeutung haben:

A eine direkte chemische Bindung oder eine Gruppe



X eine substituierbare Abgangsgruppe,

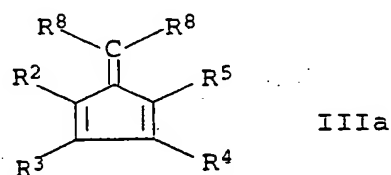
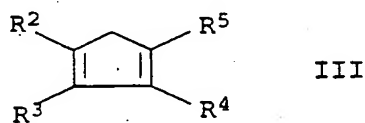
25 R¹ gleiche oder verschiedene der folgenden Reste: Wasserstoff, substituiertes oder unsubstituiertes Aryl oder verzweigtes oder unverzweigtes Alkyl oder Alkenyl und

n eine ganze Zahl von 0 bis 8;

30

(2) polymeranaloge Umsetzung des nach (1) erhaltenen Copolymerisats mit einer Cyclopentadienylverbindung III oder einer Fulvenverbindung IIIa

35

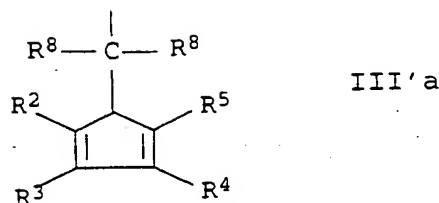
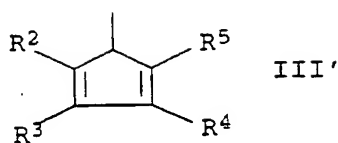


40

zu einem entsprechenden Copolymerisat, bei welchem mindestens ein Teil der Abgangsgruppen X durch Reste III' oder III'a

45

3



ersetzt sind, wobei die Variablen unabhängig voneinander die folgende Bedeutung haben:

R^2, R^3, R^4, R^5 Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl oder einer dieser Reste eine Gruppe

- $QR^6R^7X^2$, in welcher

Q Kohlenstoff, CR^6R^7C , Germanium oder Silicium, unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl, und

X^2 Halogen, Methyl, Methoxy oder Ethoxy bedeuten; und

R^8 gleiche oder verschiedene der Reste C_1 - bis C_4 -Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl sind, und

(3) Umsetzung des nach (2) erhaltenen modifizierten Copolymerisats mit einer Verbindung IV oder IVa



in welcher die Variablen die folgende Bedeutung haben:

Cp ein substituiertes oder unsubstituierter Cyclopentadienylrest,

M Ti, Zr oder Hf und

X^3 Halogen, Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_1 - bis C_{10} -Alkoxy oder Amido, wobei verschiedene Substituenten X^3 unterschiedliche Bedeutung haben können.

Weiterhin wurde ein geträgerter Metallocenkatalysator gefunden, der nach diesem Verfahren erhältlich ist, ein Copolymerisat erhältlich nach den Verfahrensschritten 1 und 2 des erfindungsgemäßen Verfahrens als Trägermaterial für Metallocenkatalysatoren, sowie ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysators.

Im Verfahrensschritt 1 des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zunächst ein Copolymerisat hergestellt, welches als Ausgangsmaterial für den Katalysatorträger dient. Dieses Copolymerisat enthält mindestens die Monomereinheiten I und II. Von diesen Monomereinheiten dient die Monomereinheit II als Grundgerüst des Trägermaterials. Die Monomereinheit I hat dagegen die Funktion, eine substituierbare Abgangsgruppe in das Copolymerisat einzubringen, welches anschließend durch polymeranaloge Umsetzung mit einer Cyclopentadienylverbindung oder eine Fulvenverbindung modifiziert werden kann. Neben den Comonomeren I und II können beliebige andere olefinische Comonomere bei der Copolymerisation nach Schritt (1) eingesetzt werden, vorausgesetzt, sie interferieren nicht in störender Weise mit den Umsetzungen nach den Schritten (2) und (3). Zu nennen sind beispielsweise Acrylsäure- oder Methacrylsäureester oder -nitrile. Durch diese weiteren Comonomere kann z.B. die Polarität der copolymeren Träger in gewünschter Weise modifiziert werden.

Die Variable A in der Formel I kann eine direkte chemische Bindung sein, vorzugsweise ist A jedoch eine p-Benzylengruppe oder p-Phenylengruppe.

Als substituierbare Abgangsgruppe X kommen beispielsweise nucleophil substituierbare Abgangsgruppen wie die Halogene, also Fluor, Chlor, Brom oder Jod oder weitere dem Fachmann geläufige nucleophil substituierbare Abgangsgruppen, beispielsweise Tosylat, Trifluoracetat, Acetat oder Azid in Betracht. Eine bei Einsatz von nucleophil substituierbaren Abgangsgruppen X bevorzugte Monomereinheit I ist p-(Chlormethyl)styrol.

Die substituierbare Abgangsgruppe X kann auch eine metallorganische funktionelle Gruppe wie Li oder MgX^4 sein, wobei X^4 für Halogen, also Fluor, Chlor, Brom oder Jod steht. In der Regel erfolgt die Herstellung der metallorganischen funktionellen Gruppen enthaltende Copolymerisate nicht durch Polymerisation der entsprechenden Monomere I und II, sondern durch Polymerisation von Comonomeren II und geeigneten Comonomeren I', die durch polymeranaloge Umsetzung in die entsprechenden Monomereinheiten I überführt werden können. Geeignete Monomere I' sind beispielsweise p-Halogen-Styrole, von denen p-Bromstyrol besonders bevorzugt ist.

Von den Resten R^1 in Formel II ist vorzugsweise mindestens ein Rest ein substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, Pyrenyl, Naphthyl oder Alkenyl. Bevorzugte Monomere II sind Styrol, Butadien oder Isopren.

5

Zur Herstellung des Copolymerisates nach Verfahrensschritt I können mehrere verschiedene Comonomere I oder I' und mehrere verschiedene Comonomere II eingesetzt werden. Gute Ergebnisse werden jedoch auch erzielt, indem lediglich eine Verbindung I oder I' mit einer Verbindung II copolymerisiert werden. Die Mengenverhältnisse der Comonomeren I oder I' und II können dabei in einem breiten Bereich variieren. Üblicherweise wird ein größerer Anteil des Comonomeren II eingesetzt.

- 10 Der Anteil des Comonomeren I an der Gesamtmenge des Copolymerisats beträgt vorteilhafterweise 3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Copolymerisats, besonders bevorzugt 5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 7 bis 15 Gew.-%.
- 15 Im Verfahrensschritt 2 des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das nach Verfahrensschritt 1 erhaltene Copolymerisat in polymeranaloger Weise mit einer Cyclopentadienylverbindung III oder einer Fulvenverbindung IIIa umgesetzt.
- 20 Als Cyclopentadienylverbindung III können außer unsubstituiertem Cyclopentadien auch 1- bis 4-fach substituierte Cyclopentadiene eingesetzt werden. Als Substituenten R^2 bis R^5 kommen insbesondere C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppen in Betracht, also Methyl, Ethyl sowie die verschiedenen Isomere von Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl oder Decyl. Weiterhin kommen als Reste R^2 bis R^5 auch substituierte oder unsubstituierte Phenylreste in Betracht, darunter insbesondere unsubstituierte Phenylreste. Weiterhin kann einer der Reste R^2 bis R^5 auch eine Gruppe $-QR^6R^7X^2$ sein, in der die Variable Q insbesondere Silicium, die Variablen R^6 und R^7 insbesondere Methyl und die Gruppe X^2 Halogen, Methyl, Methoxy oder Ethoxy bedeuten. Besonders bevorzugt ist eine Gruppe $-QR^6R^7X^2$ der Formel $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2X^2$. Eine solche Gruppe läßt sich zum Aufbau einer verbrückten Metallocenstruktur auf dem Copolymergrundgerüst nutzen. Die bevorzugte Cyclopentadienylverbindung III zur Verwendung im Verfahrensschritt 2 ist jedoch unsubstituiertes Cyclopentadien.

- Geeignete Fulvenverbindungen IIIa sind außer am 5-Ring unsubstituierte auch 1- bis 4-fach am 5-Ring substituierte Fulvenverbindungen, wobei die gleichen Reste wie bei den Cyclopentadienylverbindungen III in Betracht kommen. Bevorzugte Fulvene IIIa sind am 5-Ring unsubstituiert. Die Fulvene IIIa sind am Methylen-Kohlenstoff zweifach durch Reste R^8 substituiert, wobei insbesondere Methyl, Ethyl oder die verschiedenen Isomere von Propyl oder Phenyl in Betracht kommen. Ein besonders bevorzugtes Fulven IIIa ist Dimethylfulven.

6

Die polymeranaloge Umsetzung nach Verfahrensschritt 2 kann nach verschiedenen, dem Fachmann geläufigen Verfahren durchgeführt werden.

5 Wenn die substituierbare Abgangsgruppe X eine nucleophil substituierbare Abgangsgruppe ist, erfolgt die polymeranaloge Umsetzung des Verfahrensschritts 2 in der Regel mit einer Cyclopentadienylverbindung III. Im allgemeinen wird dann die Cyclopentadienverbindung durch eine starke Base wie Butyllithium oder durch ele-
10 mentares Alkalimetall, wie beispielsweise Natrium, in das Cyclopentadienylanion überführt. Dieses Cyclopentadienylanion kann dann in einer nucleophilen Substitutionsreaktion eine geeignete nucleophil substituierbare Abgangsgruppe X an der Comonomereinheit I substituieren.

15 Wenn die Abgangsgruppe X eine metallorganische funktionelle Gruppe ist, erfolgt die Umsetzung des Verfahrensschritts 2 üblicherweise mit einer Fulvenverbindung IIIa. Hierbei entstehen in einer polymeranalogen Reaktion dann Copolymerisate, die Reste
20 III'a aufweisen.

Im anschließenden Verfahrensschritt 3 wird das nach Verfahrensschritt 2 erhaltene modifizierte Copolymerisat mit einer Verbindung IV oder IVa umgesetzt.

25 Als Verbindung IV kommen alle bekannten Monocyclopentadienylverbindungen in Betracht. Das Zentralatom M kann dabei Titan, Zirkonium oder Hafnium sein, wobei Zirkonium besonders bevorzugt wird. Als Cyclopentadienylrest kommen dabei alle substituierten oder
30 unsubstituierten Cyclopentadienylreste in Betracht, also neben unsubstituiertem Cyclopentadienyl auch ein- oder mehrfach mit C₁-bis C₁₀-Alkylgruppen substituierte Cyclopentadienylreste, darunter besonders mit Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl substituierte Cyclopentadienylreste aber auch kompliziertere Ringsysteme, die ei-
35 nen Cyclopentadienylring enthalten. Als besonders bevorzugte Cyclopentadienylreste IV sind Mono- oder Dialkylcyclopentadienyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Fluorenyl, Indenyl oder Tetrahydroindenyl zu nennen. Weiterhin sind Cyclopentadienylreste zu nennen, die mit der Chlordimethylsilylgruppe modifiziert sind.
40 Metallocenkomplexe mit einer solchen Cyclopentadienylstruktur lassen sich zur Herstellung verbrückter geträgerter Metallocene nutzen.

Im Verfahrensschritt 3 können auch Verbindungen IVa zum Einsatz kommen. Als Zentralatom M dieser Verbindungen $M(X^3)_4$ kommen Titan, Zirkonium oder Hafnium in Betracht, wobei Titan besonders bevorzugt ist.

5

Die Gruppen X^3 in Formel IV oder IVa bedeuten vorzugsweise Halogen, insbesondere Chlor. X^3 kann jedoch auch Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_1 - bis C_{10} -Alkoxy oder Amido, insbesondere Methyl bedeuten.

10

Bevorzugte Verbindungen IV sind Cyclopentadienylzirkoniumtrichlorid oder n-Butylcyclopentadienylzirkoniumtrichlorid.

Eine bevorzugte Verbindung IVa ist Tetrabenzyltitan.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung geträgerter Katalysatoren weist zahlreiche Vorteile auf. Zunächst kann durch die Löslichkeit des Copolymerisats, wie es durch Verfahrensschritt 1 erhalten wird, in organischen Lösungsmitteln eine homogene Verteilung von Metallocenzentren auf dem Copolymergrundgerüst erhalten werden. Im Verlauf der polymeranalogen Umsetzung kommt es jedoch neben der Modifizierung des Polymergrundgerüsts mit Metallocenzentren auch zu einer Vernetzung der Polymerketten durch eine Diels-Alder-Reaktion der Cyclopentadienylreste. Das ver-

20 netzte Polymer ist in organischen Lösungsmitteln überwiegend unlöslich und in dieser Form zum Einsatz in Polymerisationsreaktion in der Gasphase oder in Suspension geeignet. Dieser unlösliche Trägerkatalysator kann nun unter thermischer Belastung, also beispielsweise im Verlauf der Polymerisationsreaktion oder bei anschließenden Aufarbeitungsschritten, etwa bei einer Extrusion, gemäß einer Retro-Diels-Alder-Reaktion wieder zu den löslichen Copolymerketten fragmentieren. Der auf diese Weise fragmentierte Trägerkatalysator kann sich auf diese Weise besonders homogen in dem gebildeten Polymer verteilen.

35

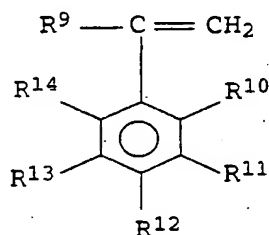
Wie der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche geträgerte Metallocenkatalysator ist auch das durch die Verfahrensschritte 1 und 2 erhältliche Copolymerisat bisher nicht bekannt gewesen. Dieses Copolymerisat läßt sich als Trägermaterial für

40 die verschiedensten Metallocenkatalysatoren verwenden.

Die erfindungsgemäßen geträgerten Metallocenkatalysatoren eignen sich beispielsweise zur Polymerisation von Olefinen und insbesondere zur Polymerisation von α -Olefinen, d.h. Kohlenwasserstoffen mit endständigen Doppelbindungen. Geeignete Monomere können funktionalisierte olefinisch ungesättigte Verbindungen wie Ester- oder Amidderivate der Acryl- oder Methacrylsäure, beispielsweise

Acrylate, Methacrylate oder Acrylnitril sein. Bevorzugt sind unpolare olefinische Verbindungen, worunter auch arylsubstituierte α -Olefine fallen. Besonders bevorzugte α -Olefinen sind lineare oder verzweigte C_2 - C_{12} -Alk-1-ene, insbesondere lineare C_2 - C_{10} -
 5 Alk-1-ene wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Hept-1-en, Oct-1-en, Non-1-en, Dec-1-en oder 4-Methyl-pent-1-en oder unsubstituierte oder substituierte vinylaromatische Verbindung der allgemeinen Formel

10



V

15

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

20 R^9

Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff;

25

R^{10} bis R^{14} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_{12} -Alkyl, C_6 - bis C_{18} -Aryl oder Halogen oder wobei zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende Gruppen stehen; vorzugsweise Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Chlor, Phenyl, Biphenyl, Naphthalin oder Anthracen oder wobei zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 12 C-Atome aufweisende Gruppen stehen, so daß sich als
 30 Verbindungen der allgemeinen Formel V beispielsweise Naphthalinderivate oder Anthracenderivate ergeben.

Beispiele für bevorzugte vinylaromatische Monomere sind Styrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol, 2,4-Dimethylstyrol, 4-Vinyl-
 35 biphenyl, Vinylnaphthalin oder Vinylanthracen.

Es können auch Gemische aus verschiedenen α -Olefinen polymerisiert werden.

40 Insbesondere lassen sich die erfindungsgemäßen geträgerten Metallocenkatalysatoren in verschiedenen Verfahren zur Polymerisation von Ethylen, Propylen oder Styrol einsetzen. Neben der Homopolymerisation von Ethylen, Propylen oder Styrol sind die erfindungsgemäßen Trägerkatalysatoren insbesondere zur Copolymerisation geeignet, da die Katalysatoren zu einem gleichmäßigen Einbau des
 45 Comonomers in das Polymerisat und in der Regel zu engen Molekulargewichtsverteilungen führen. Als Comonomere bei der Ethylenpo-

lymerisation werden bevorzugt C₃- bis C₈- α -Olefine, insbesondere Buten, Penten, Hexen und/oder Octen verwendet. Bevorzugte Comonomere bei der Propylenpolymerisation sind Ethylen und/oder Buten.

5 Das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren wird im allgemeinen bei Temperaturen im Bereich von -50 bis 300°C, vorzugsweise im Bereich von 0 bis 150°C und bei Drücken im Bereich von 0,5 bis 3000 bar, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 80 bar, durchgeführt.

10 Die Polymerisation kann in Lösung, in Suspension, in flüssigen Monomeren oder in der Gasphase durchgeführt werden. Bevorzugt erfolgt die Polymerisation in flüssigen Monomeren, in Suspension oder nach einem Gasphasenverfahren, wobei Verfahren in gerührter Gasphase oder in einer Gasphasenwirbelschicht bevorzugt sind.

15

Beispiele

Beispiel 1

20 Herstellung von Styrol-p-Chlormethylstyrol-Copolymeren

46,9 g (0,45 mol) Styrol, 7,63 g (0,05 mol) p-Chlormethylstyrol und 500 mg AIBN wurden in 50 ml absolutem Toluol gelöst und sorgfältig entgast. Nach 12 Stunden bei 70°C wurde mit 100 ml Toluol

25 verdünnt und aus 1,8 l Methanol ausgefällt. Nach Waschen mit 200 ml Methanol wurde abfiltriert und das Copolymerisat 48 h im Vakuum bei 70°C getrocknet.

Ausbeute: 40,8 g (75 % d.Th.)

30

¹H-NMR: 1,03 - 2,47 m, 4,52 s, 6,17 - 7,56 m

Durch Integration der NMR-Signale wurde der Chlormethylstyrolgehalt im Polymer auf 10,5 mol-% berechnet.

35 In analoger Weise wurde eine Reihe von Polymeren mit unterschiedlichen Chlormethylstyrolgehalten synthetisiert. Die Ergebnisse können der Tabelle 1 entnommen werden.

40

45

Tabelle 1

5	Beispiel	Einwaage Styrol (mol)	Einwaage p-Chlormethylstyrol (mol)	Ausbeute (g)	% Chlormethyl- styrol im Po- lymer
	1.1.	0,45	0,05	40,8 (75 % d.Th.)	10,5
	1.2.	0,46	0,014	33,2 (66 % d.Th.)	2,8
10	1.3.	0,42	0,041	34,5 (69 % d.Th.)	9,2
	1.4.	0,47	0,025	42,2 (79 % d.Th.)	5,0
	1.5.	0,18	0,03	15,1 (63 % d.Th.)	15,3

Beispiel 2

15

Herstellung der cyclopentadienhaltigen Copolymere:

Beispiel 2.1.: Polymer mit 10,5 % Cyclopentadien-Gehalt

- 20 5 g des Polymeren aus Beispiel 1.1 (10,5 % Chlormethylstyrolgehalt) wurden zusammen mit 2,1 g (92 mmol \approx 20 eq.) blankem Natriumdraht 4 h im Hochvakuum getrocknet. Anschließend wurden 80 ml THF zugegeben und bei -10°C 3,0 g (46 mmol \approx 10 eq.) Cyclopentadien zugetropft. Nach 20 h wurde auf 40 ml eingeeengt und aus
- 25 1.6 l Methanol bei -10°C gefällt. Nach einer Stunde Rühren und weiteren 4 h bei -10°C wurde das Copolymer abfiltriert und 36 h im Hochvakuum getrocknet (-5°C).

 ^1H -NMR: 0,56 - 2,51 m, 2,80 s, 2,96 s, 3,26 s, 5,57 - 7,93 m

- 30 Soweit aus dem ^1H -NMR erkennbar, hat ein vollständiger Umsatz aller Chlormethylgruppen stattgefunden.

Beispiel 2.2.: Polymer mit 5 % Cyclopentadien-Gehalt

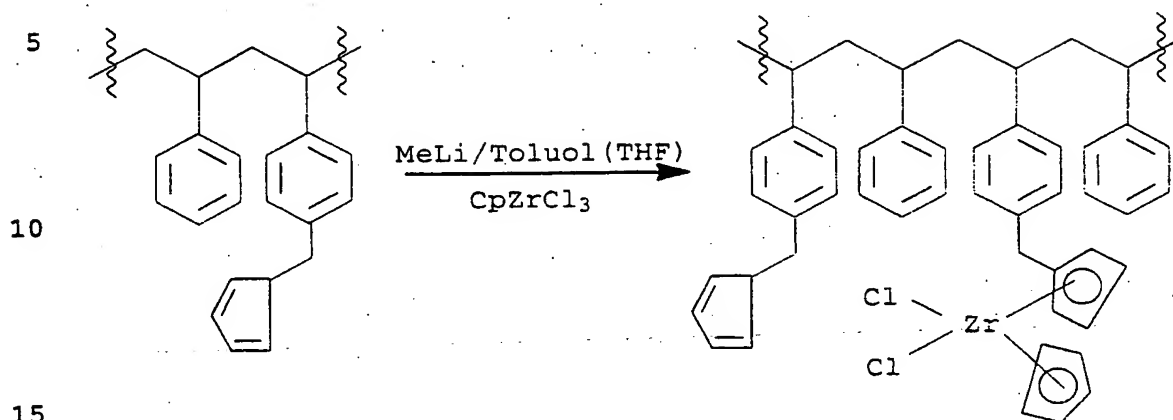
- 35 Analog zu 2.1. wurden 5 g des Polymeren aus Beispiel 1.4. eingesetzt und die Menge von Natrium und Cyclopentadien entsprechend des Chlormethylgehaltes reduziert.

40

45

Beispiel 3

Herstellung von metallocenhaltigen Polymeren



Beispiel 3.1.

20 Zu 1 g Polymer aus Beispiel 2.1 gelöst in 30 ml Toluol wurden bei -10°C 6.25 ml (10 mmol=20 eq.) Methyllithium zugetropft. Nach 12 h wurden bei -10°C 130 mg CpZrCl_3 zu der Cp-Polymeranion-Lösung gegeben. Nach 12 h Rühren wurde aus 800 ml trockenem Hexan bei Raumtemperatur gefällt. Nach weiteren 6 h Rühren wurde unter In-

25 ertgas abfiltriert und 4 h im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Das Produkt zeigte im IR-Spektrum die folgenden Banden:

30 3081, 3025, 2924, 2850, 1622, 1601, 1583, 1493, 1452, 1000, 852, 758, 698, 465

Es wurden eine Reihe weiterer zirconocenhaltiger Polymere nach dieser Methode synthetisiert.

35 Die Ergebnisse können Tabelle 2 entnommen werden.

40

Beispiel	eingesetztes Polymer aus Beispiel	Cp-Gehalt des Träger-Polymers ($\mu\text{mol/g}$ Polymer)	Zr-Gehalt des Polymers ($\mu\text{mol/g}$ Polymer)
3.1.	2.1.	900	100
3.2.	2.2.	500	75
3.3.	2.3.	500	250
3.4.	2.4.	500	500

45

Polymerisation von Ethylen

Beispiel 4.1.

5 In einem gerührten 1-1-Stahlautoklav wurden nach sorgfältigem Spülen mit Stickstoff und Temperieren auf die Polymerisationstemperatur von 70°C 450 ml iso-Butan und 2,5 ml MAO (1,53 molar in Toluol) vorgelegt. Dann wurden 50 mg des Katalysators aus Beispiel 3.2. mit weiteren 20 ml iso-Butan eingespült und Ethylen
10 auf einen Gesamtdruck von 38 bar aufgepreßt. Der Druck im Autoklaven wurde durch Nachdosierung von Ethylen konstant gehalten. Nach 90 Minuten wurde die Polymerisation durch Entspannen des Autoklaven abgebrochen. Das Polymerisat fiel in Form eines rieselfähigen Grießes an.

15

Beispiel 4.2.

Die Vorgehensweise von Beispiel 4.1. wurde wiederholt, jedoch wurde der Katalysator mit den 2,5 ml MAO (1,53 M in Toluol) in
20 einem mit Stickstoff gespülten Kolben 30 Minuten voraktiviert und anschließend in den Polymerisationsreaktor mit Isobutan eingespült.

25

Beispiel	Ausbeute [g Polymer]	Produktivität [g Polymer/g Katalysator]	η [gemäß ISO 1628-3] [dl/g]
4.1.	5.2	100	7.41
4.2.	6.4	130	7.50

30

Beispiel 5

Herstellung eines Styrol-p-Bromstyrol-Copolymeren

35 18,0 g (0,173) mol Styrol, 3,5 g (0,019 mol) p-Bromstyrol und 40 mg AIBN wurden in 20 ml absolutem Toluol gelöst und sorgfältig entgast. Nach 24 Stunden Rühren bei 70°C wurde mit 50 ml Toluol verdünnt und aus 1 l Methanol ausgefällt. Das Polymer wurde abfiltriert, mit 100 l Methanol gewaschen und 48 Stunden im Vakuum
40 getrocknet.

Ausbeute: 16,4 g (76 % d.Th.)

45

Beispiel 6

Herstellung eines cyclopentadienhaltigen Copolymeren

- 5 2,5 g des Copolymeren aus Beispiel 5 wurden in 250 ml THF gelöst. Dazu gab man bei -78°C 1,4 ml einer 1,6 molaren n-Butyllithium-Lösung (Lösung in Hexan) und rührte 0,5 h bei dieser Temperatur. Anschließend wurden 0,234 g (2,2 mmol) Dimethylfulven langsam zu-
- 10 Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Anschließend wurde der Reaktionsansatz auf 40 ml eingengt und bei -10°C in 1 l Methanol ausgefällt. Nach einer Stunde Rühren und weiteren 4 h bei -10°C wurde das Copolymer abfiltriert und 36 h bei -5°C im Hochvakuum getrocknet.

15

20

25

30

35

40

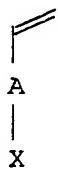
45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysators, da-
 5 durch gekennzeichnet, daß es folgende Verfahrensschritte um-
 faßt:

(1) Herstellung eines Copolymerisats enthaltend mindestens
 folgende Monomereinheiten I und II

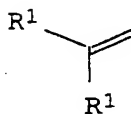
10



I

nebe? cleo styrol $\hat{=}$ II von D1

15



II

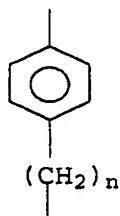
Styrol $\hat{=}$ I von D1

20

wobei die Variablen die folgende Bedeutung haben:

A eine direkte chemische Bindung oder eine Gruppe

25



30

X eine substituierbare Abgangsgruppe,

35

R¹ gleiche oder verschiedene der folgenden Reste: Was-
 serstoff, substituiertes oder unsubstituiertes Aryl
 oder verzweigtes oder unverzweigtes Alkyl oder Alke-
 nyl und

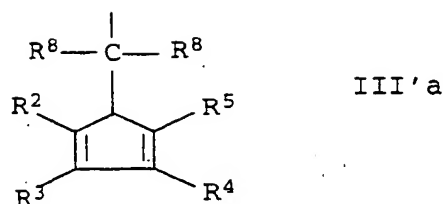
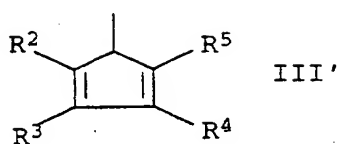
40

n eine ganze Zahl von 0 bis 8,

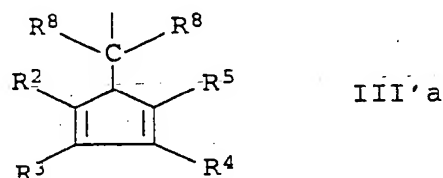
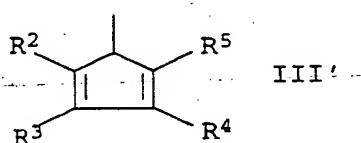
(2) polymeranaloge Umsetzung des nach (1) erhaltenen Copoly-
 merisats mit einer Cyclopentadienylverbindung III oder
 einer Fulvenverbindung IIIa

45

15



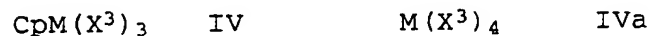
zu einem entsprechenden Copolymerisat, bei welchem mindestens ein Teil der Abgangsgruppen X durch Reste III' oder III'a



ersetzt sind, wobei die Variablen unabhängig voneinander die folgende Bedeutung haben:

- R^2, R^3, R^4, R^5 Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl oder einer dieser Reste eine Gruppe
 $-QR^6R^7X^2$, in welcher
 Q Kohlenstoff, CR^6R^7C , Germanium oder Silicium,
 R^6, R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl, und
 X^2 Halogen, Methyl, Methoxy oder Ethoxy bedeuten;
 und
 R^8 gleiche oder verschiedene der Reste C_1 - bis C_4 -Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl sind, und

- (3) Umsetzung des nach (2) erhaltenen modifizierten Copolymerisats mit einer Verbindung IV oder IVa



in welcher die Variablen die folgende Bedeutung haben:

Cp ein substituiertes oder unsubstituierter Cyclopentadienylrest,

M Ti, Zr oder Hf und

16

X³ Halogen, Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₁- bis C₁₀-Alkoxy oder Amido, wobei verschiedene Substituenten X³ unterschiedliche Bedeutung haben können.

- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Rest R¹ in Formel II substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, Pyrenyl, Naphthyl oder Alkenyl bedeutet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß
10 als Monomereinheit II Styrol, Butadien oder Isopren eingesetzt wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Variable X in Formel I Halogen, Tosylat, Tri-
15 fluoracetat, Acetat oder Azid bedeutet.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Variable X in Formel I Li oder MgX⁴ ist, wobei X⁴
20 Halogen bedeutet.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als
Fulvenverbindung IIIa Dimethylfulven eingesetzt wird.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Cyclopentadienylverbindung III unsubstituiertes
25 Cyclopentadien eingesetzt wird.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein Rest R² bis R⁵ in Verbindung III oder IIIa eine
30 Gruppe -Si(CH₃)₂X² ist.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest Cp in Formel IV Mono- oder Dialkylcyclopentadienyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Fluorenyl,
35 Indenyl oder Tetrahydroindenyl bedeutet.
10. Trägerter Metallocenkatalysator, erhältlich nach den Ansprüchen 1 bis 9.
- 40 11. Copolymerisat erhältlich nach den Verfahrensschritten (1) und (2) gemäß Anspruch 1 als Trägermaterial für Metallocenkatalysatoren.
12. Verfahren zur Polymerisation von Olefinen in Gegenwart eines
45 Katalysators gemäß Anspruch 10.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/9/03270

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F10/00 C07F17/00 C08F4/76 C08F4/64 C08F12/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 821 009 A (DAELIM IND CO LTD ; LEE DONG HO (KR)) 28 January 1998 (1998-01-28) the whole document -----	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 October 1999

Date of mailing of the international search report

21/10/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Golde, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/03270

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0821009 A	28-01-1998	JP 10114805 A	06-05-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/ISA/210/9/03270

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08F10/00 C07F17/00 C08F4/76 C08F4/64 C08F12/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08F C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 821 009 A (DAELIM IND CO LTD ; LEE DONG HO (KR)) 28. Januar 1998 (1998-01-28) das ganze Dokument -----	1-12



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung; die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Oktober 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/10/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Golde, L

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung und zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03270

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0821009 A	28-01-1998	JP 10114805 A	06-05-1998